

5. D. Smyth, M. Cutler. J. Amer. Chem. Soc., 80, 4462 (1958).
 6. А. П. Бунтин, В. А. Хромова. Уч. зап. ТГУ, 29, 7 (1959).
 7. D. Kelly, B. Post, R. Mason. J. Amer. Chem. Soc., 85, 307 (1963).

Поступила в редакцию
19 октября 1978 г.

УДК 546.289'22/24+546.47/49'22/24

В. Н. ТОМАШИК, З. Ф. ТОМАШИК, В. И. ГРЫЦИВ

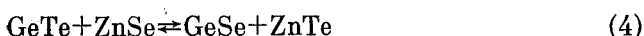
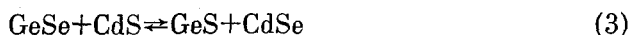
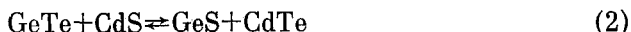
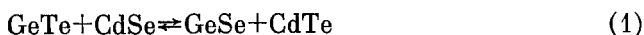
ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ХАЛЬКОГЕНИДАМИ ГЕРМАНИЯ И СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

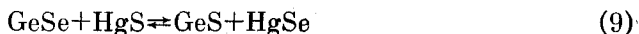
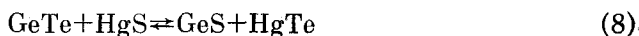
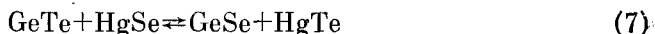
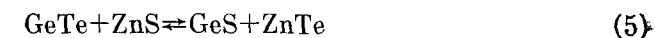
Методом термодинамического анализа оценена возможность протекания обменных химических реакций в тройных взаимных системах на основе халькогенидов германия и элементов подгруппы цинка. Показано, что равновесие во всех изученных системах сдвинуто в сторону образования пар полупроводниковых соединений, имеющих: а) максимальную (в случае халькогенидов цинка и кадмия) или минимальную (в случае халькогенидов ртути) температуры плавления; б) максимальную и минимальную энтальпии образования; в) минимальную и максимальную стандартные энтропии.

Изучение тройных взаимных систем представляет большой интерес, так как способствует более глубокому пониманию тех процессов, которые происходят при взаимодействии отдельных компонентов сложных полупроводниковых систем. Установление стабильных диагональных разрезов необходимо для изучения эпитаксиального наращивания полупроводниковых веществ на различных подложках. Если для эпитаксии какого-либо полупроводникового вещества используется подложка, способная вступать в химическое взаимодействие с ним, то параметры такой структуры будут нестабильными, что вызовет осложнения при эксплуатации созданного на ее основе полупроводникового прибора. Изучение химического взаимодействия необходимо и при исследовании процессов диффузии. Если диффундирующее вещество способно реагировать с полупроводником, то характер диффузии в нем будет определяться уже не исходным веществом, а продуктами реакции. Таким образом, при исследовании тройных взаимных систем важное место занимает определение стабильного диагонального сечения.

Целью настоящей работы является оценка термодинамической возможности протекания обменных химических реакций и определение стабильных диагональных разрезов при взаимодействии полупроводниковых халькогенидов элементов II группы с халькогенидами германия.

Используя значения стандартных энтропий, теплот образования, температурных зависимостей теплоемкостей и параметров фазовых превращений, имеющиеся в литературе (см. таблицу), были рассчитаны температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов тройных взаимных систем на основе халькогенидов германия и соединений типа $A^{IV}B^{VI}$. При этом предполагалось, что при взаимодействии указанных веществ возможны следующие обменные химические реакции:





Теплоемкость расплавленных соединений, согласно [12], принимали равной теплоемкости веществ в твердом состоянии при температуре плавления с прибавлением 1,3 дж/моль·град. Для большинства реакций ΔG_T рассчитано вплоть до температуры 1300° К. В случае систем (8,9), содержащих сульфид ртути, верхний температурный предел ограничен температурой плавления HgS, поскольку теплота плавления данного соединения неизвестна, а ее оценка из диаграммы состояния приводит к маловероятным значениям.

Результаты расчетов температурной зависимости ΔG_T обменных реакций (1)–(9) приведены на рисунке, из которого видно, что ΔG_T для реакций между селенидом и теллуридом германия, с одной стороны, и селенидом и сульфидом цинка и кадмия — с другой (реакции (1)–(6)) находятся в области положительных значений ($\geq 11,5$ кдж/моль). Следовательно, при взаимодействии этих соединений не происходит обменного химического взаимодействия, т. е. пары указанных полупроводниковых соединений образуют стабильные диагональные сечения тройных взаимных систем.

Характер взаимодействия изменяется в случае халькогенидов ртути (реакции (7)–(9)). В данном случае равновесие сдвинуто вправо, т. е. между GeTe(Se) и HgSe(S) возможно протекание обменной химической реакции. В интервале температур 800–1093° К ΔG_T реакции (9) переходит в область положительных значений, указывающих на то, что данная система находится в условиях, близких к равновесию. Однако в данном случае, по-видимому, имеют место погрешности в определении термодинамических параметров сульфидов и селенидов ртути и германия.

Таким образом, характер взаимодействия в системах (1)–(6) противоположен характеру взаимодействия в системах (7)–(9).

С целью определения физико-химических закономерностей характера взаимодействия в тройных взаимных системах на основе халькогенидов германия и соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ реакцию (5) представили в виде схемы (5'). Под каждым соединением указаны их температуры плавления.

Термодинамические свойства халькогенидов цинка, кадмия, ртути и германия

Вещество	$-\Delta H_{29}^\circ$, кдж/моль	S_{298}° , дж/моль·град	c_p , дж/моль·град	$T_{пл}$, °К	$\Delta H_{пл}$, кдж/моль
ZnS	205,0 [1]	57,74 [1]	$52,72 + 5,19 \cdot 10^{-3} T - 5,69 \cdot 10^5 T^{-2}$ [2]	1991 [3]	
CdS	159,0 [1]	69,45 [1]	$44,56 + 13,81 \cdot 10^{-3} T$ [4]	1678 [3]	
HgS	59,4 [1]	89,54 [1]	$45,61 + 15,48 \cdot 10^{-3} T$ [5]	1093 [6]	
ZnSe	169,0 [1]	69,45 [1]	$50,17 + 5,77 \cdot 10^{-3} T$ [4]	1799 [3]	66,9 [7]
CdSe	133,9 [1]	80,75 [1]	$50,00 + 6,28 \cdot 10^{-3} T$ [8]	1529 [3]	43,9 [8]
HgSe	54,4 [1]	100,83 [1]	$45,56 + 14,10 \cdot 10^{-3} T$ [8]	1073 [8]	40,2 [9]
ZnTe	119,2 [1]	80,75 [1]	$46,15 + 16,07 \cdot 10^{-3} T$ [8]	1571 [8]	57,7 [8]
CdTe	100,4 [1]	92,05 [1]	$49,33 + 8,62 \cdot 10^{-3} T$ [8]	1365 [8]	48,5 [9]
HgTe	41,4 [1]	112,97 [1]	$47,78 + 13,64 \cdot 10^{-3} T$ [8]	943 [8]	36,8 [9]
GeS	76,1 [4]	65,98 [4]	$41,79 + 20,13 \cdot 10^{-3} T$ [4]	938 [10]	21,3 [11]
GeSe	69,0 [4]	79,08 [10]	$45,10 + 16,40 \cdot 10^{-3} T$ [4]	948 [10]	20,1 [11]
CeTe	48,5 [4]	88,91 [4]	$48,12 + 12,55 \cdot 10^{-3} T$ [4]	998 [8]	47,3 [4]

ния ($^{\circ}\text{K}$),	GeTe +	ZnS —	GeS +	ZnTe
$T_{\text{пл}}$	998	1991	938	1571
$-\Delta H_{298}^0$	48,5	205,0	76,1	119,2
S_{298}^0	88,91	57,74	65,98	80,75

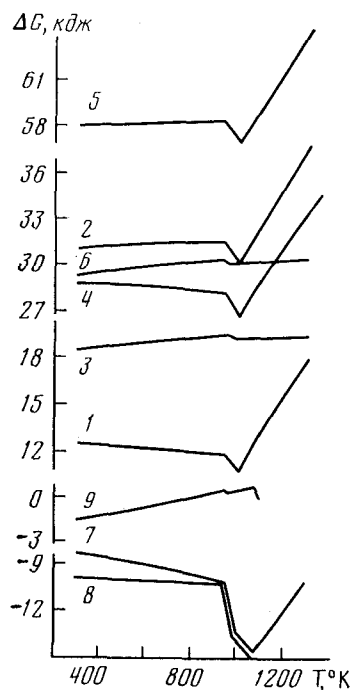
энтальпии образования (кдж/моль) и стандартные энтропии (дж/моль·град). Стрелкой показано, что в данной системе равновесие сдвинуто в сторону образования сульфида цинка и теллурида германия, т. е. сечение GeTe — ZnS будет стабильным диагональным разрезом указанной тройной взаимной системы. Как видно из приведенной схемы, стабильное диагональное сечение образовано парой полупроводниковых соединений, имеющих: а) максимальную (в случае халькогенидов цинка и кадмия) или минимальную (в случае халькогенидов ртути) температуры плавления; б) максимальную и минимальную энтальпии образования и в) минимальную и максимальную стандартные энтропии. Некоторые отклонения последней закономерности наблюдаются в случае систем (1) — (3). Это можно объяснить тем, что разница между стандартными энтропиями халькогенидов кадмия и германия находится в пределах ошибки их измерения ($\pm 4,0$ дж/моль·град), и в первом приближении отмеченные отклонения в указанных системах объясняются неточностью определения исходных термодинамических величин.

Анализ литературных данных по определению термодинамических свойств халькогенидов германия и соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ показал, что ошибки в измерениях энтальпии образования составляют от $\pm 0,8$ до $\pm 4,0$ кдж/моль, а точность определения стандартной энтропии находится в пределах $\pm 4,0$ дж/моль·град. Таким образом, значения соответствующих термодинамических констант соединений в десятки раз превышают погрешности их измерения, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Литература

1. А. В. Вишняков, П. В. Ковтуненко, И. К. Шукина. Получение и свойства полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и твердых растворов на их основе. Тез. докл. М., МИСИС, 1977.
2. У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцева и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
3. Л. А. Сысоев, Э. К. Райский, В. Р. Гурьев. Ж. неорган. материалы, 3, 390 (1967).
4. К. С. Mills. Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. London, Butterworth, 1974.
5. И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, Изд. СО АН СССР, 1971.
6. М. П. Кулаков. Ж. неорган. химии, 21, 513 (1976).
7. В. М. Лакеенков, О. В. Пелевин. Ж. физ. химии, 51, 765 (1977).
8. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, С. И. Горбов. Термодинамика в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1974, т. 6.
9. L. Garbato, F. Ledda. Thermochim. acta, 19, 267 (1977).
10. Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. М., «Наука», 1975.
11. А. Ф. Новожилов, В. П. Зломанов. Ж. неорган. материалы, 13, 532 (1977).
12. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. М., И. Л., 1965.

Институт полупроводников АН УССР
Житомирский педагогический
институт им. И. Я. Франко



Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций (1) — (9)

Поступила в редакцию
10 ноября 1978 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТІСК)

8

МОСКВА · 1979